



TITLE:

非一様温度系における運動論的熱力学(修士論文(1998年度))

AUTHOR(S):

松尾, 美希

CITATION:

松尾, 美希. 非一様温度系における運動論的熱力学(修士論文(1998年度)). 物性研究 1999, 73(3): 557-580

ISSUE DATE:

1999-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96750>

RIGHT:

非一様温度系における運動論的熱力学

(物性研究版¹⁾)

東京大学総合文化研究科

松尾美希²

概要

ブラウン運動を利用することによりエネルギー変換を行う装置、ブラウンモーターのエネルギー的側面を議論する。特に温度が空間的に非一様であることを利用したモデル、“Buttiker モーター”を取り上げ、拡張された Stochastic Energetics の方法を用いてこの装置のエネルギー変換効率を求める。その結果、エネルギー変換効率は準静的条件においてカルノー効率で与えられ、また準静的条件からずれた場合にはカルノー効率から落ちることを示す。

本修士論文の構成は次のようになっている。第1章では問題提示およびその解決に必要な前提知識を提供する。問題は具体的には第1.3節に提示してある。第2章はこの修士論文の主要な部分であり、先に示した問題の解決方法を提示する。特にゆらぐ世界において Carnot の原理が成立することを示すことが最終到達点である。第3章はまとめとしてこの結果がどのような物理現象に対応すると考えられるか、著者の偏見を交えながら述べることにする。

1 レビュー：ゆらぐ世界での熱力学体系

1.1 ゆらぎと熱力学

この修士論文のキーワードは「ゆらぎ」と「熱力学」である。まず簡単にこの二つの用語について述べることから始めよう。

「熱力学」とは熱力学系と呼ばれる巨視的な系に対して、外部者によって操作可能な自由度がある場合に、あらゆる仮想的な状態変化のうちその自由度の操作によって引き起こすことのできる変化とできない変化とに分別し、その分別からの様々な帰結を導く学問である。着目する系が熱力学系となるための必要十分条件は未だ明確には述べることはできないが、少なくとも「ゆらぎ」が見えないほど系が大自由度(巨視的)であることが必要である。ゆらぎとは熱力学系の状態を指定する状態変数が、確定値をとらないこと(浮動すること)を意味するが、系が巨視的である場合にこれが消失する。これは大数の法則によって保証されるものである。

よってゆらぎと熱力学の関係は、まず先に現象論的な熱力学の体系があって次にそこからゆらぎがあるわけである。しかしこの関係性を崩すことが次節の主題であり、本論の原点である。

1.2 運動論的熱力学 - ゆらぐ世界のエネルギー論 -

前節、熱力学の成立条件として、着目するスケールが、ゆらぎが見えないくらいのマクロなスケールであることとした。だが実は、ゆらぎの見えるセミマクロスケールにおいても再び

¹この文章は修士論文として東京大学総合文化研究科に提出されたものを簡易化したものである。

²E-mail:miki@jiro.c.u-tokyo.ac.jp

操作可能な自由度が少数の場合、その変数に対する同様な熱力学体系が、統計的意味において作ることが可能である。この、関本により構築された、セミマクロスケールでのエネルギー論は、運動論的熱力学と呼ばれる [1]³。本節では、この方法の基礎概念を述べることにする。とくにこの方法で定義される熱の準巨視的表式が後章で用いられることとなる。

特に一自由度 Langevin 系に対して、その方法を解説しよう [2]。ポイントは Langevin 方程式

$$\gamma\dot{x} - \xi = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad (1)$$

をブラウン粒子の非平衡発展をあらわす式であるとみなさず、力の釣合いの式とみなすことである。見やすくするため各項を並び換えて、

$$0 = -\gamma\dot{x} + \xi - \frac{\partial U}{\partial x} \quad (2)$$

とする。右辺第一項と第二項は熱浴との相互作用による力であり、第三項は力学ポテンシャルによる力である。それらを足すとゼロ、すなわち各瞬間において熱浴からの力とポテンシャル力が釣り合っていることを示している。

次に系の状態が dx だけ変化したとする。式 (2) にこの dx をかけて、

$$0 = (-\gamma\dot{x} + \xi)dx - \frac{\partial U}{\partial x}dx \quad (3)$$

が得られる。この式を先程の力の釣合いの解釈と合わせると、第一項は熱浴が系にする仕事を表しているが、これを「熱」と呼ぶことにする。熱を dQ と書くとなると

$$dQ \equiv (-\gamma\dot{x} + \xi)dx \quad (4)$$

もしくは積分形で書いて

$$Q \equiv \int (-\gamma\dot{x} + \xi)dx \quad (5)$$

が熱の定義である。この熱の解釈が本論で最も重要な役割を果たす。第二項は単に系のエネルギー変化 dU にマイナスをつけたものである。こうして式 (3) は

$$0 = dQ - dU \quad (6)$$

と書ける。この式は、系の得た熱が系のエネルギー変化となる、エネルギーバランスを表す。ここまですが第一段階、熱の定義である。引き続き準巨視的スケールでの熱力学を作るため、Langevin 動力学系に外部者が操作可能な自由度 a を導入する。運動論的熱力学において外部者に許される操作は、系に作用する力学ポテンシャル U の形を変えることと考えれば、外部者の効果まで含めた Langevin 方程式は

$$\gamma\dot{x} - \xi = -\frac{\partial U(x, a(t))}{\partial x} \quad (7)$$

³ 関本氏による命名は Stochastic Energetics、直訳すれば確率論的熱力学である。これはエネルギー解釈を統計平均に先だって行った結果、各熱力学量が確率変数として記述されることを強調している。ただ数学的な名前であるという印象を受ける。Langevin 動力学を運動論と呼ぶのは不自然ではないし、時間が明示的に入っているということが強調されるので、敢えて運動論的熱力学と訳した。

となる。ただし $a(t)$ は操作者が動かした自由度 a の時系列である。再び仕事エネルギーバランスの式を求めると

$$0 = (-\gamma\dot{x} + \xi)dx - \frac{\partial U(x, a(t))}{\partial x}dx \quad (8)$$

右辺第二項目が先程と違って、これは $-dU$ とは完全には一致しない。余分な項が付け加わって

$$0 = dQ - dU + \frac{\partial U}{\partial a}da \quad (9)$$

と変形されることになる。 a は外部者が操作するのであるから、右辺第三項は外部者のした仕事であると見なすことができる。こうして外部者のなす仕事 dW は

$$dW \equiv \frac{\partial U}{\partial a}da, \quad (10)$$

もしくは積分型で書いて

$$W \equiv \int \frac{\partial U}{\partial a}da \quad (11)$$

と定義する。こうしてエネルギーバランスは

$$dU = dQ + dW \quad (12)$$

と表されることになる。これは熱浴と外部者まで含めたエネルギー保存、すなわち熱力学第一法則である。注意することは、各エネルギーはすべて Langevin 方程式に従って実現されたサンプル一つについて定義された確率変数であることである。そして第一法則は、サンプル一つで成立する。このようにエネルギー解釈を統計平均に先だって行うことが運動論的熱力学の出発点である。

解説が繁雑になってしまったので、運動論的熱力学の方法をここにまとめておこう。

系の状態 $x(t)$ が Langevin 方程式

$$\gamma\dot{x} - \xi = -\frac{\partial U(x, a(t))}{\partial x} \quad (13)$$

に従うような場合に、系が熱浴から吸収した熱 Q および外部者が系にした仕事 W を、次のような確率変数として定義する。

$$Q \equiv \int (-\gamma\dot{x} + \xi)dx \quad (14)$$

$$W \equiv \int \frac{\partial U}{\partial a}da \quad (15)$$

このような解釈をすると、ある過程 dx の間になされたこの二つの熱力学量の変化 dQ および dW と系のエネルギー変化 dU との間には

$$dU = dQ + dW \quad (\text{熱力学第一法則}) \quad (16)$$

が成り立つ。

以上が前提条件のすべてである。熱力学の残りの法則は、定理としてここから導く事が可能である。例えば第二法則は以下の最小発熱定理として実現される⁴ [3]。外部者がパラメータ a を a_0 から a_1 まで、時刻 $t = 0$ から時間間隔 Δt の間に動かした時、外部者のした仕事 W は統計平均として次の関係を満たす。

$$\langle W \rangle \geq F(\Delta t) - F(0) \quad (17)$$

ここで F は

$$F(a(t)) = -kT \log \int dx e^{-\frac{U(x, a(t))}{T}} \quad (18)$$

で定義される自由エネルギーであり、等号が成り立つのは準静的過程 $\Delta t \rightarrow \infty$ の時である。

このように運動論的熱力学において期待値をとればそれは熱力学の法則に落ち着くわけなのだが、敢えて運動論的熱力学をここで取り上げるのはもちろん理由がある。この方法は、Langevin 動力学を前提としていることから、ブラウン領域の非平衡状態に関する法則も生み出す能力があるのである。次節ではこの方法の適用対象として Feynman ラチェットという非平衡で働く熱機関を取り上げる。

1.3 Feynman ラチェット

Feynman の有名な教科書には次のような装置が解説されているが [4]、この装置はゆらぐ世界の性質をフルに活用したエネルギー変換装置である。温度 T_1 の気体中に羽車があるとし、温度 T_2 の気体中には非対称な歯形を持った歯車とその動きを阻害する歯止めがあるとする。羽車と歯車は剛体棒でつながっているとし、また歯止めはバネでその役割を制御しているとする。そして大事なことだが、これらは熱ゆらぎが効く程度のスケールで作られているとする。

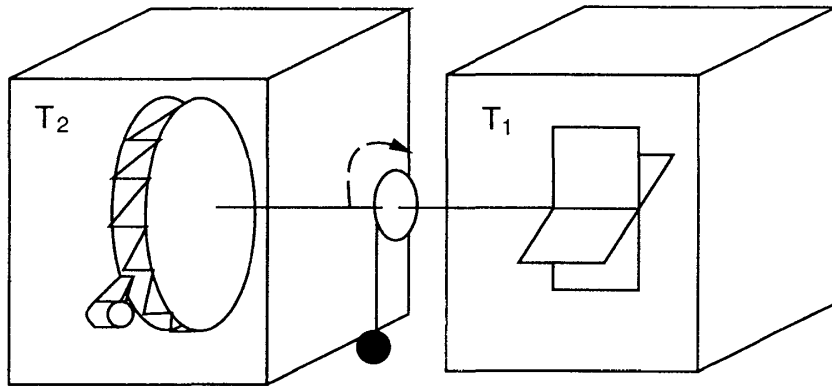


図 1: Feynman ラチェット

Feynman は熱ゆらぎの統計性が Boltzman 分布に従うとしてこの装置の動作を解析し、歯車の回転速度 v が

$$v = v_0 \left\{ \exp\left(-\frac{L + \varepsilon}{kT_1}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT_2}\right) \right\} \quad (19)$$

⁴熱力学体系において公理として採用される第二法則が定理として採用されるのは、発展法則が既に不可逆性を内包した Langevin 方程式として与えられているからにはかならない。

で与えられると結論した。ここで ε は歯止めを支えているバネを縮ませるのに必要なエネルギー、 L は負荷である。これは熱ゆらぎに直接作用し、仕事を取り出す装置といえる。よってその本質は熱ゆらぎを考慮することによって論じられるものであり、巨視的スケールでの熱力学から論じられるものではない。Feynman 自身は、熱力学的考察からこの装置のエネルギー変換の最大効率 は Carnot 効率であると結論したのだが、この装置のエネルギー変換を議論するためにはそのスケールでのエネルギー論、すなわち前節の運動論的熱力学を適用すべきである。

運動論的熱力学を適用するには、まず Feynman の装置を Langevin 動力学を用いてモデル化する必要がある。これを行った関本による Ratchet のモデル化は次のようなものである [1]。

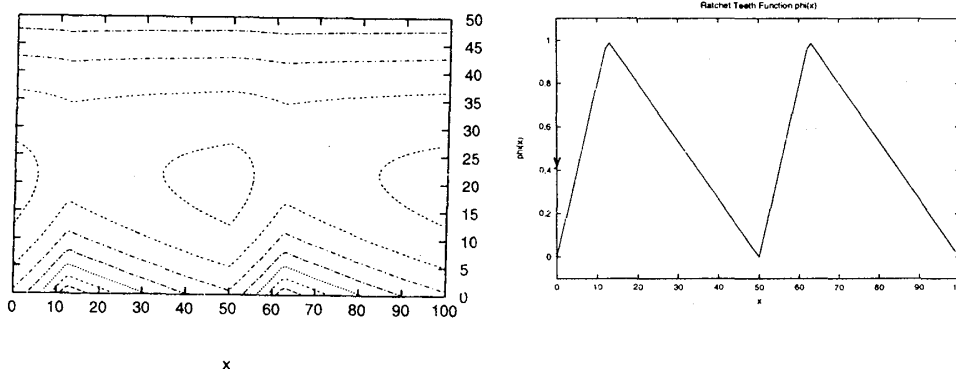
$$\gamma_x \dot{x} = \xi_x - \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \quad (20)$$

$$\gamma_y \dot{y} = \xi_y - \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \quad (21)$$

$$U(x, y) = \exp(y - \phi(x)) + \frac{1}{2}y^2 + Lx \quad (22)$$

$$\langle \xi_i(t) \xi_i(t') \rangle = 2\gamma_i T_i \delta(t - t') \quad (i = x, y) \quad (23)$$

ここで x が爪車を表し、 y が歯止めを表している。 $\phi(x)$ は歯形をあらわす関数である (下図参照)。ポテンシャル第一項は爪車と歯止めの相互作用を表し、第二項は歯止めがばねで制御されていることを意味する。また第三項は仕事を取り出す為の負荷をあらわす項である。このモデルで $T_x \neq T_y$ のとき x が一方向に移動する、つまり爪車が回転することが、数値計算でしめされている。回転の原理自体はおおよそ Prost らによる on-off メカニズムによるものとみている [5]。

Interaction between Ratchet and Pawl $U(x, y)$ 

これにエネルギー解釈として、系が高温熱源から吸い取った熱を

$$Q_x = - \int \{ \gamma \dot{x} - \xi_x \} dx, \quad (24)$$

負荷に対してした仕事を

$$W = L \int dx \quad (25)$$

としてあてはめ、エネルギー変換効率

$$\eta = \frac{\langle W \rangle}{\langle Q_x \rangle} \quad (26)$$

を計算する。するとどうなったか。関本の数値計算によれば、この装置の効率はなんとカルノー効率のおよそ 10^{-4} 倍であるという [1]。マクロ機械と比べると恐ろしく効率の悪い装置といえよう。さてここで疑問がわいてくる。

問題: このように効率が悪い理由は、本質的にゆらぎが効く熱機関だからか。それとも非平衡で定常的に働く熱機関だからか。それとも単にモデルの悪さによるものであり、なにかの理想的極限をとればカルノー効率に到達するのか。

本修士論文はこの問題の解決をおこなうことが主題である。なお、Feynman ラチェットのよう熱ゆらぎが本質的に効いてエネルギー変換を行う装置は一般にブラウンモーターと呼ばれるのだが、解決には熱ラチェット以外のブラウンモーターを考えることが我々のとる手法である。

1.4 Landauer 効果

さて、さきの問題を解決するために、本論ではまた別の知識を必要とする。ここではその知識、Landauer 効果について述べる。

一次元で図 2 のような二つの谷を持つポテンシャル中のブラウン粒子の挙動を考えよう。谷

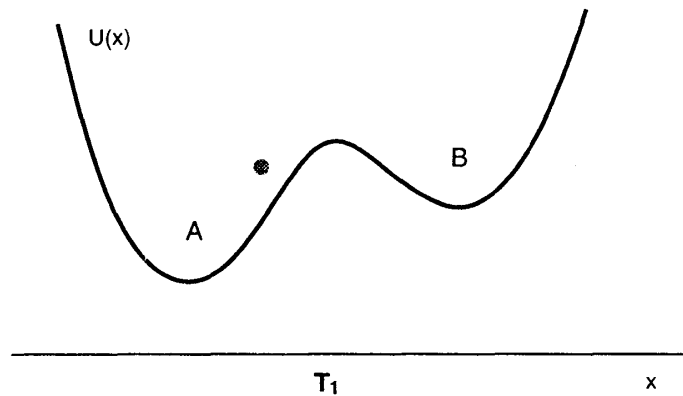


図 2: 双安定なポテンシャル中でのブラウン運動

の名前はそれぞれ A, B と名づけておく。温度は空間的に一様温度 T_1 であるとする。ブラウン粒子を初期条件としてどこか一点に置き、十分時間が経過した後、ブラウン粒子の位置を測定したとしよう。そのときブラウン粒子が谷 A に存在する確率 π_A と、谷 B に存在する確率 π_B の比はいくらであろうか。我々はブラウン粒子の分布関数は、平衡状態において Boltzman 分布

$$P = C \exp\left(-\frac{U(x)}{T_1}\right) \quad (27)$$

に従うことを知っている。よって存在確率の比は

$$\frac{\pi_A}{\pi_B} = \exp\left\{-\frac{U(x_A) - U(x_B)}{T_1}\right\} \quad (28)$$

で与えられる。このように存在確率の比は、谷の局所的な値のみで決まる。

次に図 3 のように谷を結ぶ経路の途中に温度が高い領域を作ったとする。再び十分時

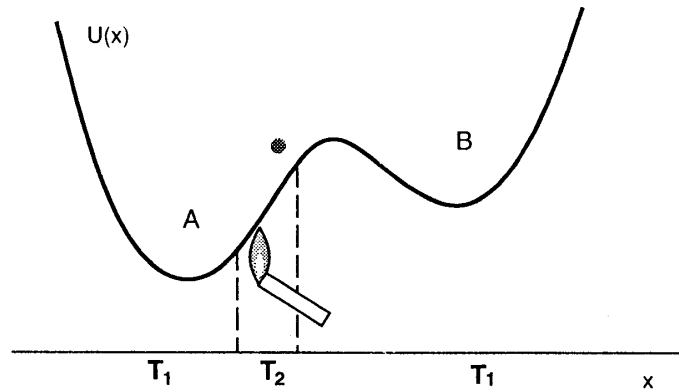


図 3: 温度に非一様性を課した場合

間経過後ブラウン粒子の位置を測定してやると、存在確率の比はどうなるであろうか。温度が高い領域で熱せられたブラウン粒子は、以前よりもポテンシャルの坂を登りやすくなっている、温度が一様な場合に比べて谷 B の方に行きやすくなっているだろうとは想像がつくであろう。実際、存在確率の比は

$$\frac{\pi_A}{\pi_B} = F(x_A, x_B) \exp\left\{-\int_{x_A}^{x_B} \frac{dx}{T(x)} \frac{\partial U}{\partial x}\right\} \quad (29)$$

となる。ここで $F(x_A, x_B)$ は、 x_A 、 x_B のみによる局所的な関数である⁵。ここで注目すべきは、その比に積分が入っていることである。すなわち谷の相対的な安定性は、それぞれの局所的な値のみでは決定されず、それらの間の経路の情報にも依存する。このように相対的な安定性が、その局所的な情報のみでは決まらなくなることを、Landauer 効果と呼ぶ [6, 7]。

さて、Landauer 効果をちょこっとひねると次のようなおもしろいことが考えられる。ブラウン粒子は高温 T_2 によって x_B まで汲み上げられるわけだが、汲み上げられた粒子が別のルートを通して、 x_A に戻れるとしたらどうなるであろうか。別のルートが T_1 (低温) だとすれば、別ルート上では自由拡散によって x_B から x_A へ粒子が移動するであろう。そして高温領域によって x_B へと再び汲み上げられる。これが繰り返され、ブラウン粒子は永久に循環運動をするであろう。この運動を見抜き、モデルをたて、実際に循環運動を表す厳密解を導いたの

⁵ 実例としては、先取りではあるが、方程式 (69) を解くことにより得られる。この場合

$$F(x_A, x_B) = \frac{T(x_B)}{T(x_A)} \quad (30)$$

である。ちなみに N. G. van Kampen によれば、温度の非一様をもつ各種系でファクター F は (30) のような形である必然性はない (すなわち普遍的なものではない) が、存在確率の比が式 (29) であらわされることは普遍的な性質である。そして普遍性をもたないファクター F は、Landauer 効果にとって重要ではない [8, 9]。

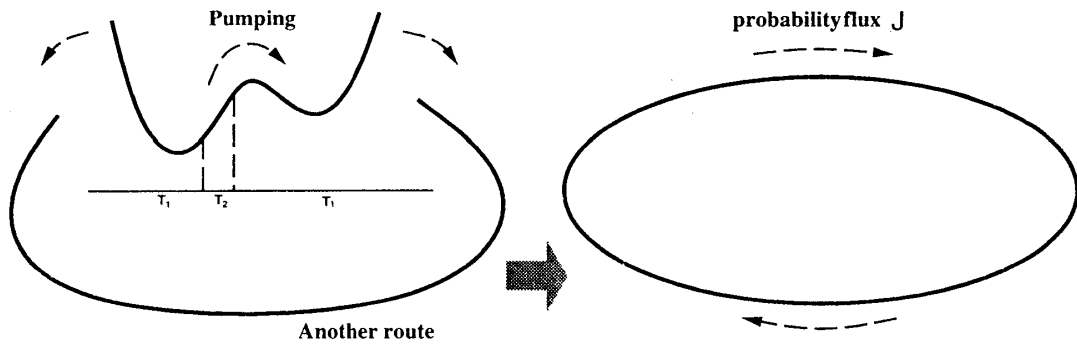


図 4: Landauer 効果による循環運動の生成

が Büttiker である [10]。

彼の結果は次のようなものである。系は区間 $[0, h]$ とし、周期境界を持つとする。またこの系には力学ポテンシャル $U(x)$ および $T(x)$ が与えられているとする。するとこのモデルは定常流のある解として

$$J = Z \left(1 - \exp \left\{ \int_0^h \frac{1}{T(x)} \frac{\partial U}{\partial x} dx \right\} \right), \quad (31)$$

を持つ。ここで Z は規格化定数である (付録 A 参照)。この式が意味するものは $U(x)$ と $T(x)$ が条件

$$\int_0^h \frac{1}{T(x)} \frac{\partial U}{\partial x} dx \neq 0. \quad (32)$$

を満たす時、有限のカレントが存在するということである。関数 $U(x), T(x)$ の形が異なっている状況に対応すると思っただけでよい。以後この循環運動を起こすモデルを、本論では厳密解を求めた人の名をとって Büttiker モデルと呼ぶことにしよう。

これにて道具だてが整ったので、次章で問題解決の方法をみていただくことになる。

2 本論：非一様温度系の運動論的熱力学

2.1 ブラウンモーターとしての Büttiker モデル

前章最後に紹介した Büttiker モデルは、ブラウンモーターのモデルとして提出されたものではない。しかし、熱ゆらぎを利用して運動を生成しているので、ブラウンモーターの一種として考えることができる。事実この仕組みを利用して、図 5 のような Feynman ラチェットもどきの装置を考えることができる。この装置は温度分布をもった箱、その中にある回転子および回転子につなげられた負荷からなる。箱の中は温度 T_1 の部分と T_2 の部分に分かれているとし、その間は断熱されているとする。ただし回転子のみはその壁を通過可能とする (この仮定は少々無理あるが)。その回転子に重力と熱ゆらぎを感じる羽が備わっているとする。羽はその位置に応じて T_1 もしくは T_2 の温度の熱ゆらぎを感じる。羽以外にかかる重力は無視する。もちろん電場などでポテンシャルを生成するのもかまわないが、こうしておく。この装置の挙動は Büttiker のモデルと同じであることがおわかりいただけるであろうか。このモデル Büttiker

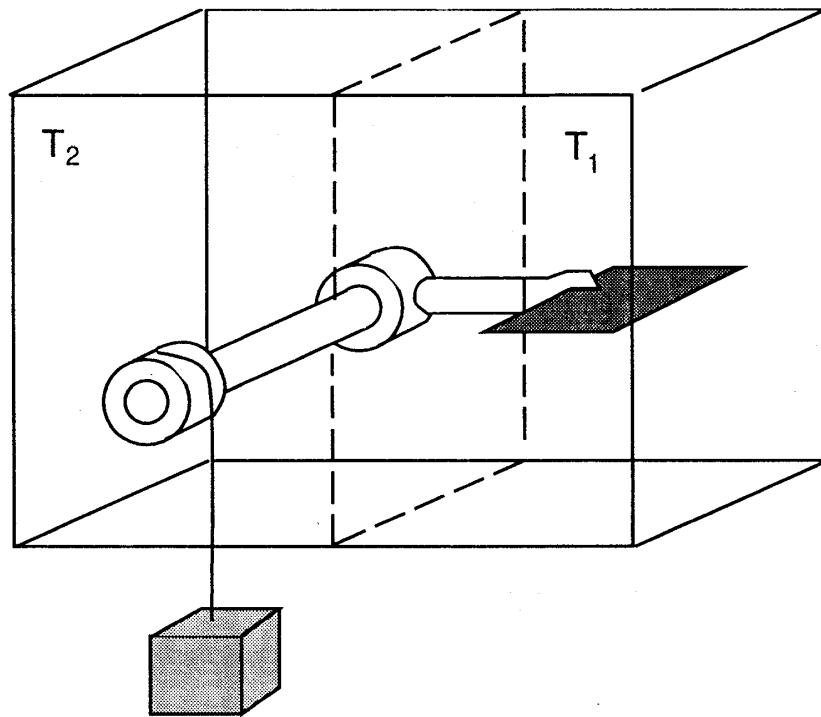


図 5: Büttiker モーター

モデルのブラウン粒子の流れに対応するのは回転子の回転速度である。 $T_1 > T_2$ の条件であまり重すぎない負荷をかければ、この図で反時計まわりに回転する。すなわち仕事を取り出すことができる。

このブラウンモーターのエネルギー変換効率はいくらであるか、を論じたい。この装置ではやはり熱ゆらぎが本質的な意味をもつので、適切なエネルギー解釈をするには、再び第 1.2 節の運動論的熱力学による方法を採用するのが適当である。が、残念ながらそのままでは適用できない。それはそれぞれ非平衡状態で想定されている仮定が異なるからである。

Feynman ラチェットではブラウン粒子は一つの熱浴に接するのみであり、非平衡状態は二つのブラウン粒子が相互作用する結果形成されるものである。第 1.2 節での定式化ではこのような系を対象に作成された。一方 Büttiker モーターでは一つのブラウン粒子が複数の熱浴の間を移動していく結果、非平衡状態が形成される。この違いから、まず我々がすべきことは、温度が空間的に非一様である系にまで、エネルギー解釈を拡張することである。そしてしかる後にこのブラウンモーターのエネルギー変換効率を論じることにする。

単純な拡張方法として、非一様温度に単純拡張した Langevin 方程式に対して、第 1.2 節と同様にエネルギー解釈をすることがまず考えられる。だがそれでいいかと言うと、この問題はそう単純ではない。その原因は空間に依存したノイズ強度の性質にあり、ここからある種のジレンマが生まれるのである。

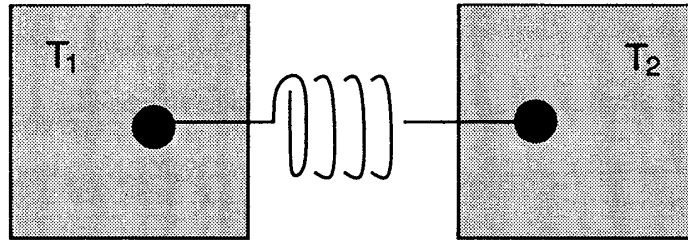


図 6: ブラウン粒子の相互作用に基づく非平衡状態 (Feynman ラチェット)

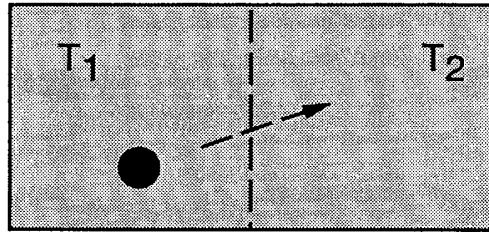


図 7: ブラウン粒子の重心移動に基づく非平衡状態 (Büttiker モデル)

2.2 Itô-Stratonovich ジレンマ

この節では、Langevin 方程式のノイズ強度が空間に依存する場合に引き起こされるジレンマについて述べる [11]。

$$\gamma \dot{x} = f + \sqrt{T(x)}\xi, \quad (33)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\gamma\delta(t-t'), \quad (34)$$

ここで γ は摩擦係数、 f は外力、 $T(x)$ は座標に依存した温度であり、ボルツマン定数 k は 1 とした。ノイズ強度の空間依存性により、次のような困難が起こる。ノイズの相関時間が無いために、式 (33) 中の $T(x)^{1/2}$ の x が、どの値を使用したらいいか不明確なのである。例えば ξ は幅のないデルタ関数の集まりであると考えた場合、確率変数 x はそのようなゆらぎが発生するたびに不連続に跳ぶ。そこで次のような疑問が生じる。 $T(x)^{1/2}$ の x はどの値を用いたらよいのだろうか？つまり跳ぶ前もいいし、跳んだ後というのもいいし、その中間の値というのもあり得る。純粋に数学的に言って、上式からだけではこの質問には答えられない。上式にさらに規約という付加的な明示が必要なのである。規約にはいろいろあり得るが、特に二つの規約、Itô と Stratonovich がよく使用される。Itô の規約では、跳ぶ前の値が用いられ、Stratonovich の規約では、跳ぶ前と跳んだ後のちょうど中間の値が使用される。それに対応する Fokker-Planck 方程式はその規約依存性を明示的に示される。Stratonovich の規約に対応する Fokker-Planck 方程式は

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(T \frac{\partial}{\partial x} - f + \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \phi, \quad (35)$$

となり、Itô の規約に対応する Fokker-Planck 方程式は

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(T \frac{\partial}{\partial x} - f + \frac{\partial T}{\partial x} \right) \phi. \quad (36)$$

である。それらは見かけの流れ (spurious flow) と呼ばれる

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \phi \quad (37)$$

だけ異なる。このような、一見一意に見える方程式の規約依存性を、"Itô-Stratonovich ジレンマ" と呼ぶ。このジレンマのためにエネルギー解釈が規約に依存することになるので、このままそのエネルギー解釈をすることはできない。

しかしながら、ブラウン粒子の慣性を考慮に入れることにより、このジレンマを回避することが可能である。慣性までを考慮に入れた Langevin 方程式は

$$\begin{cases} \dot{x} = v, \\ \dot{v} = -\gamma v + f + \sqrt{T(x)} \xi, \end{cases} \quad (38)$$

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2\gamma \delta(t - t'), \quad (39)$$

と書かれる。ここでブラウン粒子の質量 m は 1 とした。式 (38) から、 $\xi(t)$ のそれぞれのデルタピークは $v(t)$ については跳びを引き起こすが、 $x(t)$ については引き起こさないことがわかる。よって $T(x)^{1/2}$ もまた跳びがない。こうして $\xi(t)$ はノイズ強度の跳びを引き起こさないの、 $\xi(t)$ の一つの実現に対して解は一意に決まる。その結果、分布関数 P の時間発展は

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P = \gamma \frac{\partial}{\partial v} \left(v + T(x) \frac{\partial}{\partial v} \right) P, \quad (40)$$

と唯一つに書かれる。この方程式は Kramers 方程式と呼ばれる。規約依存性によるわずらわしさが無いので、方程式 (38) と (40) から議論を始めることにしよう⁶。

2.3 摂動展開とくりこみ

この節では、くりこみ群の方法を用いて、温度に非一様性を残したまま、Kramers 方程式から Fokker-Planck 方程式を導く。(他の方法による導出は既に存在する [12, 13]。ただし発見的方法であることは否めない。) 簡単のため、一次元の場合だけを考えよう。まず、Kramer 方程式 (40) を次のように書き換えよう。

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(v + T(x) \frac{\partial}{\partial v} \right) P = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P. \quad (41)$$

我々は、過減衰極限を考えるので、 γ が十分に大きい、すなわち $1/\gamma$ を微小パラメータとしてみなす。微小であるということを強調するために $1/\gamma$ を ε と書き直そう。また後々の簡単のために、時間変数 t を εt と再スケールする。結果、方程式は次のような形となる。

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(v + T(x) \frac{\partial}{\partial v} \right) P - \frac{\partial}{\partial t} P = \varepsilon \left(v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P. \quad (42)$$

⁶ 式 (38) から出発することに違和感を覚える方もいるかもしれない。これはゆらぎの理論が局所的に成立することを仮定している。この仮定に応じた系が実現可能かどうかは議論すべきことである。しかし局所揺動散逸仮説を出発点としてどこまで言えるか、がここでの本題である。

この時間変数の書き換えは問題に本質的な寄与を与えるものではないが、くりこみ群の方法を適当に採用するために必要なものである⁷。

では、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の条件のもとでの解を求めよう。まず分布関数を ε について展開しよう。すなわち

$$P(x, v, t) \sim P^{(0)}(x, v, t) + \varepsilon P^{(1)}(x, v, t) + \cdots \quad (43)$$

とする。それぞれのオーダーの項を比べることにより、一連の方程式

$$O(\varepsilon^0) : \frac{\partial}{\partial v} \left(v + T(x) \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(0)} - \frac{\partial}{\partial t} P^{(0)} = 0, \quad (44)$$

$$O(\varepsilon^1) : \frac{\partial}{\partial v} \left(v + T(x) \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(1)} - \frac{\partial}{\partial t} P^{(1)} = \left(v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(0)}, \quad (45)$$

$$O(\varepsilon^2) : \frac{\partial}{\partial v} \left(v + T(x) \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(2)} - \frac{\partial}{\partial t} P^{(2)} = \left(v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(1)}, \quad (46)$$

.....

が得られる。最低次の方程式から順番に解いて行けばよい。そのための準備として、Fokker-Planck 演算子を

$$\hat{\mathcal{L}}_{FP} \equiv \frac{\partial}{\partial v} \left(v + T \frac{\partial}{\partial v} \right), \quad (47)$$

と定義しよう。この演算子の固有関数は

$$L_n(x, v) = \frac{1}{\sqrt{T(x)}} H_n \left(\frac{v}{\sqrt{2T(x)}} \right) \exp \left(-\frac{v^2}{2T(x)} \right), \quad (48)$$

のような形をとる。ここで H_n は n 次の Hermite 多項式である。その特性方程式は

$$\hat{\mathcal{L}}_{FP} L_n(x, v) = -n L_n(x, v). \quad (49)$$

で与えられる。また、 $P^{(m)}$ を固有関数で展開しておく。

$$P^{(m)}(x, v, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(m)}(x, t) L_n(x, v). \quad (50)$$

では、方程式 (44) を解こう。式 (44) の左辺を固有関数に分解すると

$$\frac{\partial}{\partial t} a_n^{(0)}(x, t) = -n a_n^{(0)}. \quad (51)$$

が得られる。 $a_n(n \neq 0)$ が時間に対し指数関数的に減衰することに着目し、そのような項を無視することにする。こうして $n = 0$ を解くことにより、

$$P^{(0)} = \frac{\phi(x)}{\sqrt{T(x)}} \exp \left(-\frac{v^2}{2T(x)} \right), \quad (52)$$

⁷ 厳密に言うと、この書き換えが単なる形式上のものなのか、それ以上のものを含んでいるのかは著者の理解するところではない。くりこみ群の方法の適用には、このような書き換えをうまく行うことにより永年項を導いてくるといふカンと経験による部分を少なからず含んでいる。変数変換は全く同等な形式同士の変換にもかかわらず、うまくいくばあいとそうでない場合があるというのは自然科学の方法論として欠点があるようにも思われるが、もとの方程式と、くりこみ群の方法にとって適当な変数変換のしかたとの間の関係は今のところ全くわかっていない。まだ摂動論におけるくりこみ群の方法の適用は誕生したばかりなので、適当な変数の選びかたとそこに潜む物理の関係について今後の発展により解決されることを期待する。

が得られる。ここで $\phi(x)$ は x についての任意の関数である。

この方程式の背景にある物理的描像は次の通りである。最初の速い時間スケール $t \simeq 1$ では、速度分布は急速に Maxwell 分布に緩和する一方、空間分布は変化せず初期値のままの状態を保っている。

次に高次の項を計算しよう。解 (52) を式 Eq.(45) に代入することによって

$$\hat{\mathcal{L}}_{FP}P^{(1)} - \frac{\partial}{\partial t}P^{(1)} = \frac{T'\phi}{2T^2} \frac{v^3}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} + \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} - \frac{T'\phi}{2T} \right) \frac{v}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} \quad (53)$$

$$= \frac{\sqrt{2T}}{8T} T'\phi L_3 + \frac{\sqrt{2T}}{2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{T}\phi \right) L_1. \quad (54)$$

が得られる。ここで T' は dT/dx を表す。式 (54) は固有関数分解により、一連の式

$$-3a_3^{(1)} - \frac{\partial}{\partial t}a_3^{(1)} = \frac{\sqrt{2T}}{8T} T'\phi, \quad (55)$$

$$-a_1^{(1)} - \frac{\partial}{\partial t}a_1^{(1)} = \frac{\sqrt{2T}}{2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{T}\phi \right), \quad (56)$$

$$-na_n^{(1)} - \frac{\partial}{\partial t}a_n^{(1)} = 0 \quad (n \neq 1, 3). \quad (57)$$

になる。先程と同様、時間に対して指数関数的に減衰する項を無視することにより、

$$P^{(1)} = -\frac{1}{3} \frac{\sqrt{2T}}{8T} T'\phi L_3 - \frac{\sqrt{2T}}{2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{T}\phi \right) L_1 \quad (58)$$

$$= -\frac{T'\phi}{6T^2} \frac{v^3}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} - \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{2T}\phi \right) \frac{v}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}}. \quad (59)$$

が得られる。そして $P^{(1)}$ を $O(\varepsilon^2)$ の式に代入すると、方程式の右辺は次のような形になる。

$$\begin{aligned} \left(v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(2)} &= -f \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{2T}\phi \right) \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{2T}\phi \right) \frac{v^2}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} \\ &\quad + \frac{T'}{2T} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{2T}\phi \right) \frac{v^2}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} \\ &\quad - \frac{T'\phi f}{2T^2} \frac{v^2}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} + \frac{f}{T} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{2T}\phi \right) \frac{v^2}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{T'\phi}{6T^2} \right) \frac{v^4}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} - \frac{T'}{2T^2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} - \frac{f\phi}{T} + \frac{T'}{2T}\phi \right) \frac{v^4}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} \\ &\quad + \frac{T'\phi f}{6T^3} \frac{v^4}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} + \frac{T'^2\phi}{12T^3} \frac{v^4}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} - \frac{T'^2\phi}{12T^4} \frac{v^6}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}}. \end{aligned} \quad (60)$$

また先程と同様にして、 $a_n^{(2)}$ についての方程式を導くわけであるが、特に $a_0^{(2)}$ は

$$-\frac{\partial}{\partial t}a_0^{(2)} = \psi, \quad (61)$$

を満たす。ここで

$$\psi \equiv \int \left(v \frac{\partial}{\partial x} + f \frac{\partial}{\partial v} \right) P^{(2)} dv \quad (62)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x} \left(T(x) \frac{\partial \phi}{\partial x} - f\phi + T'\phi \right). \quad (63)$$

である。よって $P^{(2)}$ は

$$P^{(2)} = -\varepsilon^2 \psi t \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} + O(\varepsilon) (\text{regular term}), \quad (64)$$

と表される。こうして分布関数の二次までの漸近解は

$$P = (\phi(x) - \varepsilon^2 \psi t) \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} + O(\varepsilon) (\text{regular term}). \quad (65)$$

と書くことができる。この解の形を見てわかることは、 P は時間に対して非有界な項、すなわち永年項を持っていることである。この永年項のために、摂動展開は $\varepsilon^2 t \ll 1$ を満たすような短い時間の間でしか妥当でない。naive な摂動による結果を改良するために、くりこみ群の方法を適用しよう。初期条件 ϕ が与えられた時間、 τ を導入しよう。すなわち式 (65) を

$$P = (\phi(x, \tau) - \varepsilon^2 \psi(t - \tau)) \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{v^2}{2T}} + O(\varepsilon) (\text{regular term}), \quad (66)$$

と書き直そう。もちろん P は τ の選択によるべきではないので、くりこみ群方程式と呼ばれる条件

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \right)_{\tau=t} = 0, \quad (67)$$

を課す [14]。これによって

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} + \varepsilon^2 \psi = 0. \quad (68)$$

が得られる。時間スケールを元に戻し、かつ式 (63) を用いることにより、最終的な結果

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} - \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(T(x) \frac{\partial \phi}{\partial x} - f\phi + T'\phi \right) = 0. \quad (69)$$

が得られる。

2.4 エネルギー解釈

前節で最終的に得られた方程式 (69) は式 (36) で与えられる Fokker-Planck 方程式と同じ形をしている。それゆえ、式 (69) に対応す過減衰型 Langevin 方程式は、Itô の規約を仮定した場合、シンプルに式 (33) で与えられる。しかしながら、このシンプルさが決してそのまま規約を確定することにはならないことに注意しなくてはならない。すなわち、式 (69) に対応するような Langevin 方程式は、Stratonovich の規約を仮定した場合には

$$\gamma \dot{x} = \sqrt{T(x)} \xi + f - \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (70)$$

で与えられるということに着目する。こうして我々は2種類の見かけ上異なる Langevin 方程式を得ることになる。(ここで見かけ上と表現したのは、どちらの方程式であっても、実際の時間発展は式(69)で与えられるということを意味した。)2種類の規約のうち、Stratonovichの規約の方が後に見るようにエネルギー解釈に都合がよいので、これから先は Stratonovich の規約を仮定して話をすすめる。(適切な規約を選択せねば確率過程のエネルギー解釈はできない [15].)

式(70)の右辺第3項を補正項と呼ぼう。この項はエネルギー解釈をする場合に効いてくる。第一章の関本のエネルギー解釈を参考に、非一様温度下の Langevin 系に対し、「熱」を次のような確率積分として定義する。慣性のない (overdamped) の場合は

$$Q_{\text{over}} \equiv - \int \{ \gamma \dot{x} - \sqrt{T(x)} \xi \} dx(t), \quad (71)$$

慣性のある (underdamped) の場合は

$$Q_{\text{under}} \equiv - \int \{ \gamma v - \sqrt{T(x)} \xi \} dx(t), \quad (72)$$

である。ここで積分は Stratonovich の意味でとる。式(70)を式(71)に代入すると、過減衰の場合として、熱を2成分に分解できる。

$$Q_{\text{over}} = Q_U + Q_T, \quad (73)$$

$$Q_U \equiv - \int f dx(t) \quad (74)$$

$$Q_T \equiv \int \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x} dx(t) \quad (75)$$

ここで Q_U は外場が寄与する成分であり、 Q_T は温度の非一様性が寄与する成分である。一方、式(38)を式(72)に代入することにより、慣性のない場合には次のように分解できる。

$$Q_{\text{under}} = Q_U + Q_A, \quad (76)$$

$$Q_A \equiv \int v dx(t). \quad (77)$$

さてここで、 Q_T は Q_A の摩擦係数に関して最低次の寄与として得られることを示そう。式(77)の両辺のアンサンブル平均をとると、次のようになる。

$$\langle Q_A \rangle = \int \langle v dx \rangle \quad (78)$$

$$= \frac{1}{2} \int dt \frac{\partial}{\partial t} \langle v^2 \rangle \quad (79)$$

$$= \frac{1}{2} \int dt \frac{\partial}{\partial t} \int dx \int dv v^2 P(x, v, t). \quad (80)$$

さらに最低次の寄与以外をすべて無視すると、

$$\langle Q_A \rangle \sim \frac{1}{2} \int dt \frac{\partial}{\partial t} \int dx \int dv v^2 P^{(0)}(x, v, t) \quad (81)$$

$$= \frac{1}{2} \int dt \frac{\partial}{\partial t} \int dx T(x) \phi(x, t) \quad (82)$$

$$= -\frac{1}{2} \int dt \int dx T(x) \partial_x J(x, t) \quad (83)$$

$$= \frac{1}{2} \int dt \int dx \frac{\partial T}{\partial x} J(x, t) - \frac{1}{2} \int dt \left[T(x) J(x, t) \right]_{x_L}^{x_R} \quad (84)$$

$$= \langle Q_T \rangle - \frac{1}{2} \int dt \left[T(x) J(x, t) \right]_{x_L}^{x_R}, \quad (85)$$

となる。ここで系は区間 $[x_L, x_R]$ であるとした。表面項は熱浴でない系外からのエネルギーの流れであると解釈されるので、熱浴からのエネルギーにのみ着目するかぎり、内部項のみに着目すればよい。(周期境界にしてしまうとこのようなわずらわしいことを考える必要はない。そのとき表面項はゼロである。) こうして Q_T は Q_A の最低次の寄与すなわち

$$Q_A \sim Q_T. \quad (86)$$

であることが示された⁸。

補正項の意味を手短に説明しよう。第2.4節において、過減衰極限では速度分布はそれぞれの位置に依存した Maxwell 分布に急速に緩和することを見た。各位置においてその分布が保有するエネルギー H は

$$H(x, t) \equiv \int \left(\frac{1}{2} v^2 + U(x) \right) P(x, v, t) dv \quad (87)$$

$$\sim \int \left(\frac{1}{2} v^2 + U(x) \right) \phi(x, t) L_0(x, v) dv \quad (\gamma \rightarrow \infty) \quad (88)$$

$$= \left(\frac{1}{2} T(x) + U(x) \right) \phi(x, t). \quad (89)$$

と計算できる。この式は、過減衰極限では運動エネルギーが、エネルギー等分配則を通して有効的にポテンシャルエネルギーとして働くことを意味している。こうしてこの有効ポテンシャルが補正項として現れていると思われる。

2.5 Büttiker モデルのエネルギー変換効率

これでエネルギー変換効率を求めるための準備が整った。さっそく取り掛かりよう。

第2.1節で述べたモデルから仕事を取り出すために、まず負荷をかける必要がある。よって系の力学ポテンシャルの形を

$$U(x) = U_0(x) + Lx \quad (L > 0), \quad (90)$$

とする。ここで $U_0(x)$ は周期 h の周期関数であり、

$$U_0(x + h) = U_0(x) \quad (91)$$

である。また、 L は負荷である。このように力学ポテンシャルを指定した場合、ブラウン粒子

⁸ここで述べていることは正確ではない。我々が示したのは統計平均として $Q_A \sim Q_T$ が成り立つことであり、各サンプルごとに成り立つかどうかはまだ不明。しかし運動論的熱力学によるエネルギー解釈が統計平均に先だって行えることから、このような解釈が可能であると期待する。

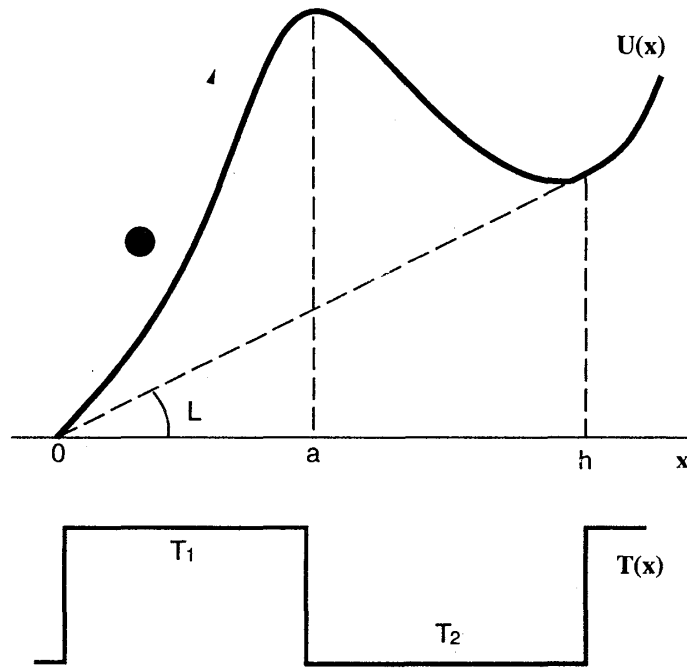


図 8: モデル

がポテンシャルの坂を登る、すなわち負荷に対して仕事をするのは、温度 T と力学ポテンシャルの周期部分 U_0 が不等式

$$\int_0^h \frac{1}{T(x)} \frac{\partial U_0}{\partial x} dx < 0, \quad (92)$$

を満たす時である。簡単のため、ここでは温度の形を

$$T(x) = \begin{cases} T_1 & : x \in [0, a] \\ T_2 & : x \in [a, h], \end{cases} \quad (93)$$

としよう。ここで $T_1 > T_2$ である。

では、

$$\eta \equiv \frac{\langle W \rangle}{\langle Q_H \rangle}, \quad (94)$$

で定義されるエネルギー変換効率を計算しよう。ここで $\langle Q_H \rangle$ は高温の熱浴 (ここでは T_1) から取り出した熱の期待値であり、 $\langle W \rangle$ は負荷に対してした仕事である。高温の熱浴は区間 $[0, a]$ に位置するので、 Q_H は

$$Q_H = \int_{x(t) \in [0, a]} \left\{ \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x} \right\} dx(t). \quad (95)$$

と書かれる。アンサンブル平均をとると、式 (94) の分母として

$$\langle Q_H \rangle = \int dt \int_0^a dx \frac{\partial U}{\partial x} J, \quad (96)$$

$$= \{U(a) - U(0)\} Jt. \quad (97)$$

が得られる。一方、負荷に対する仕事は

$$W = L \int dx(t). \quad (98)$$

で定義する [1]。これから、式 (94) の分子は

$$\langle W \rangle = L \langle \int dx(t) \rangle, \quad (99)$$

$$= LhJt, \quad (100)$$

$$= \{U(h) - U(0)\}Jt. \quad (101)$$

と計算される。よって式 (97) と式 (101) から、効率は

$$\eta = \frac{U(h) - U(0)}{U(a) - U(0)}. \quad (102)$$

と表される。さらに準静的極限 $J \rightarrow 0$ において $U(h)$ と $U(a)$ は T_1 と T_2 に関係あることに着目しよう⁹。実際、式 (31) を用いることによって次のような関係を得る。

$$\frac{U(a) - U(0)}{T_1} + \frac{U(h) - U(a)}{T_2} = 0. \quad (103)$$

そして式 (102) と式 (103) から、準静的極限のエネルギー効率の最終表式として

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (104)$$

を得る。なんとこれは Carnot 効率に等しい。マクロ機械の動作原理とこのようなブラウンモーターとの動作原理は全く異なる。またこのブラウンモーターの動作には時間が明示的に入っている。これらを考えればこの結果は実に驚きである¹⁰。

2.6 Carnot の原理

準静的からずれた場合、効率はどう変化するだろうか。マクロ機械からの類推として、Carnot 効率よりも小さくなるであろうことは簡単に予想される。実際に確かめてみよう。式 (31) で $J = 0$ とするのではなく、そのままの形で用いる。式 (31) は書き直すと

$$\frac{U(a) - U(0)}{T_1} + \frac{U(h) - U(a)}{T_2} = R. \quad (105)$$

$$R \equiv \log\left(1 - \frac{J}{Z}\right) \quad (106)$$

となる。ここで定義した R は仕事を取り出す場合には常に負であることに注意しよう。なぜならば、負荷に対して仕事をするには式 (92) が満たされなければならない。式 (105) を、式 (102) に代入すると次の関係が得られる。

$$\eta = \eta^* + \Delta\eta \quad (107)$$

⁹このような一致が可能なのは 1 次元系ならではの。高次元では準静的と $J \rightarrow 0$ は区別せねばならない [16]。

¹⁰ただし 99 年日本物理学会秋の分科会において、本堂・関本氏によりこの結果に対するアンチテーゼがなされている。

$$\Delta\eta \equiv \frac{T_2}{U(a) - U(0)} R \quad (108)$$

ただし準静的のときの効率を η^* 、そこからのずれを $\Delta\eta$ と書いた。 R が常に負であることから、 $\Delta\eta$ も常に負であり、よって

$$\eta \leq \eta^* \quad (109)$$

が言える。準静的からずれた場合には、準静的極限の場合と同じ仕事をするのに、過剰に熱が高温から低温に移ることを示している。

また η 、 η^* を変数を明示して記述すると、

$$\eta^* = \eta^*(T_1, T_2) \quad (110)$$

$$\eta = \eta(T_1, T_2, U(a) - U(0), L) \quad (111)$$

と書ける。 $U(a) - U(0)$ は力学ポテンシャルとして何を用いるかで変わってくる。例えば重力ポテンシャルにするか、静電ポテンシャルにするか、また重力に選んだとしても、質量をどれに選ぶかに依存する。これを作業物質として何を選ぶかによると解釈する。この解釈と式 (109)、(110)、(111) をあわせて言葉で言い表すと、「エネルギー変換効率は一般には作業物質によるが、その最大効率は二つの熱浴の温度のみで決まる。そして最大効率が実現されるのは準静的極限の時である」となる。この陳述は、まさしく熱力学史上最大の発見といわれる Carnot の原理に他ならない。せっかくなので、現在 Carnot の原理と呼ばれる概念を、彼の記念碑的論文「火の動力についての省察」から引用してみよう [18]。¹¹

...(前略) 熱の動力は、それを取り出すために使われる作業物質にはよらない。その量は熱素が最終的に移動しあう二つの物体の温度だけで決まる。ただし動力を発生させる方法は、可能な限り完全さに達しているものとしなければならない。言い換えれば、温度差のある物体同士の接触が全く存在しない時である。

彼の言う物体同士の接触が全く存在しないとは、このモデルでは $J \rightarrow 0$ および $\gamma \rightarrow \infty$ で実現されている。二つともブラウン粒子の緩和時間を無限小にすること、すなわち一つの熱浴による影響を他の熱浴に持ち込まないことに寄与している。そして正にこの極限を実現することができないことが、Feynman ラチェットで Carnot 効率に到達しなかったことのすべてである。よって提示問題への解答は、Carnot 効率への非到達性はブラウンモーター一般の性質ではなく、ラチェットというモデルの性質である、となる。

ここで示した Carnot の原理は、最小発熱定理と同様、期待値として成立する法則である。よって古典熱力学による関係式と明示的に区別して、式 (109) を、運動論的熱力学による Carnot の原理と呼びたい。150 年もの前に Carnot は、蒸気機関の最大効率が普遍量 (Carnot 効率) であることをつぎとめた。ブラウンモーターの動作原理は決して蒸気機関のようなマクロ機械の動作原理とは同じものではない。にもかかわらず、Carnot はこのようにゆらぐ世界でも生き続けているのである。この結果は熱力学とくに Carnot の原理の普遍性の再認識となる。

¹¹ この論文を書いた当時 Carnot は熱素説をとっていたので、文中には熱素という現在では失われた言葉が含まれている。が、本質はきちんと捉えられているので、敢えてそのまま引用した。

3 展望：分子機械の理論にむけて

さて本論文はその主要内容をすべて述べつくした。ただおよその不満点はその形式論的性格、現象への対応を全く行っていないことであろう。この終章では現象への対応を少しでも補うことを目的とする。

第1章でとりあげた熱ラチェットが近年にわかに脚光を浴びたのは Vale- 大沢がこの装置がモータータンパク質・フィラメント間の滑り運動に用いられている、すなわち生物の運動生成を担う分子機械の動作として用いられているのではないかと提案したことが主たる要因であろう¹² [19, 20]。たしかに分子機械の典型的大きさは nm 程度であるという事実からすれば、分子機械の動作にはブラウン運動がからむことを無視できない。さらに生物はゆらぎを徹底的に利用する(ように進化した)はずであるダーウィニズム的観点から見れば、我々の用いる熱機関とは異なったメカニズムで働いているにちがいないと期待されるので、熱ラチェット機構を持ち出す理由もそれなりにうなずける。だから我々が前章で行ったことは、一応分子機械の理論であるといえる。

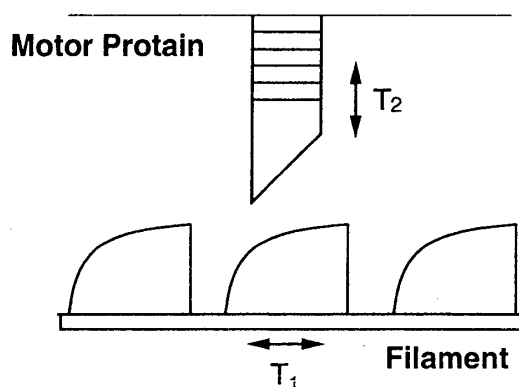


図 9: Vale- 大沢のモデル: モータータンパク質が歯止めに対応し、フィラメントが歯車に対応すると解釈する。(別に逆に解釈しても構わない。) この図では $T_1 > T_2$ のとき、モータータンパク質は右に、フィラメントは左へと移動する。

このように考えて、本論で得られた結果と照らし合わせると、次のような悲観的結論に達する。ブラウンモーターは動作原理は巨視的な熱機関と異なるが、結局エネルギー的側面から(そしてこれこそが大事な要因である)すれば、何も変わらない。すなわち分子機械に新しい法則などない。しかしまだフロンティアは消失したわけではないように思われる。これから我々が探るべき可能性には二つある。この二つの方向を示してこの論文を終わりにしたい。

まず化学的観点である。分子機械の実例を見よう。先の筋肉収縮の例以外にも運動生成を担う分子機械はいくらかある。例えば細胞内で物質の輸送はキネシンとダイニンというタンパ

¹² ラチェットにおいて二種類の温度が存在するのに対し、現実の生体内では環境の温度のみが存在する。この差を埋めるのは悩みの種ではあるが、大沢は少数自由度に化学エネルギーを注入することにより疑似高温状態を作ることができ、それを利用することによりラチェットメカニズムが働くと考え。すなわちここで現れる温度とはマクロスケールの温度とは異なるものであり、小数自由度で定義される温度である。事実、アクチン系に ATP を与えると、アクチンフィラメントの曲げ運動が活性化され、見かけの温度が上がるという。

ク質が微小管と呼ばれるタンパク質フィラメントを滑走することにより実現されている。この

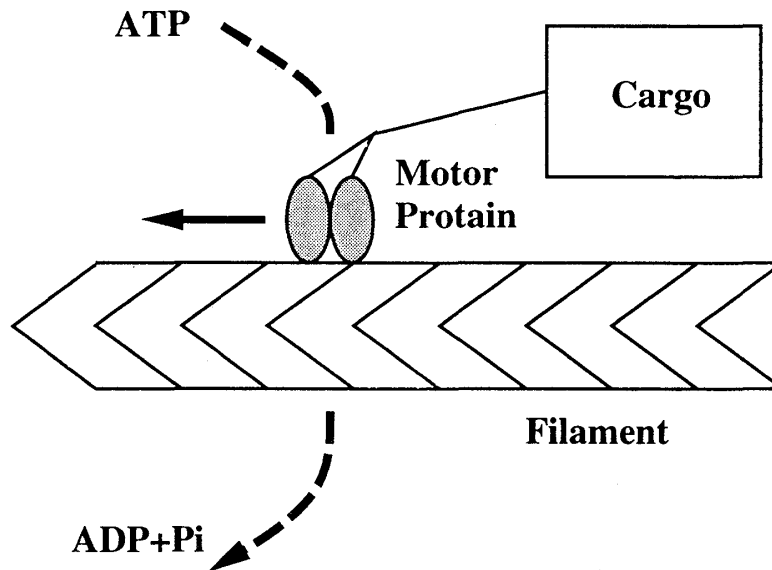


図 10: 分子モーターによる物質輸送

動作は生体内での普遍的エネルギー源である ATP を燃料とし、それを加水分解することによって得られるエネルギーを動力に変えることによって実現されている。またミトコンドリア内においては、エネルギー変換装置として F_1 タンパクが同じような機構で働いている [21]。

さらにまた別のものとして、 μm スケールの生物であるバクテリアにはらせん状のしっぽがあり、これを回転することによって水を押し退け、その反作用力によって運動を作り出すことができる。そしてべん毛の回転運動生成には、細胞内のプロトン濃度と細胞外のその差を利用していることがわかっている [22]。すなわちべん毛モーターは真核生物の ATP 使用とは用いる材料が異なっているものの、化学的なエネルギーを使用して運動生成していることにはかわりない。

これらの例からしてもエネルギー変換は化学エネルギーから力学エネルギーへの変換である。熱ラチェットでは熱エネルギーから力学エネルギーへの変換を行うものなので別個のものと考えるべきかもしれない。大沢のように化学エネルギーを温度につなげる考え方もあるが、化学を直接扱うことに進展方向があるようである。このゆらぎが効いた世界での化学エネルギーの存在形式、すなわち運動論的熱力学は如何なる形を持つものか。再び期待値とれば古典熱力学に吸い込まれるようなものならば、生物物理の新展開となるものではない。しかし化学的要素がからんだ場合にこそ古典熱力学体系とは異なった性格のものがあらわれる可能性もなくはない。今後の発展が期待されるところである。

次に力学的観点である。我々がすでに所有している現象の古典的記述には、三つのレベル、Hamilton 力学、Langevin 動力学、熱力学が存在する。分子機械の理論として主として採用される記述はこれまで見た通り Langevin 動力学である。熱力学を使用しないのは、分子機械の大きさが、ゆらぎの効くスケールであるという事実が理由なので問題ないが、Hamilton 力学が採用されないのは仮説に過ぎない。系の記述として Langevin 動力学が有効であるためには、

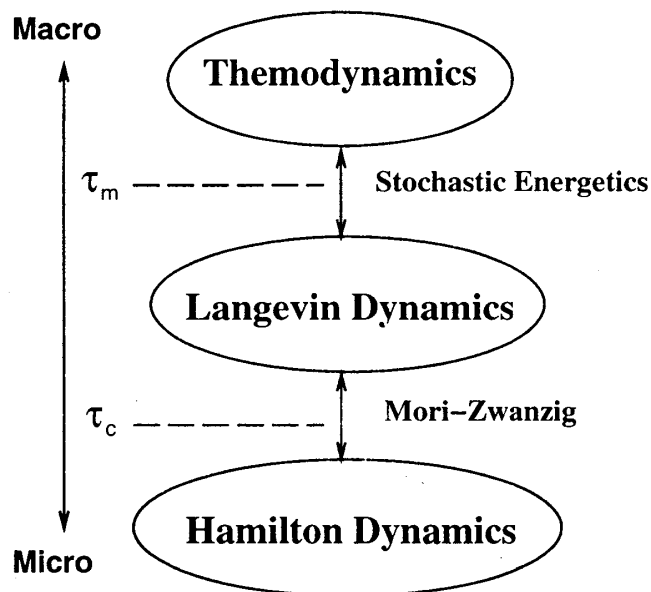


図 11: 古典的記述の三レベル

分子機械の動作に特徴的な時間 τ 、すなわち理論を構築する上での時間スケールが、微視的相関時間 τ_c よりも十分大きくなくてはならない。この成立条件 $\tau_c \ll \tau$ は必ず成り立つものではないのだが、仮説であり、まずブラウン領域の非平衡現象として分子機械をとらえてみようというのがここで行った試みである。しかし分子機械は複雑な対象である上、構成物質であるタンパク質分子それ自身もまた何重もの構造を持った複雑な対象である。このような対象で $\tau_c \ll \tau_m$ が保証されるであろうか。タンパクのフォールディングに絡んで現れるスローダイナミクスはこれを破る典型的な例であり、タンパクにより構成される分子機械を相手に $\tau_c \ll \tau_m$ を仮定するのは無謀かもしれない。そしてもしこれに真向から立ち向かうならば、大自由度 Hamilton 系を対象とするより他ない。大自由度系には我々が Langevin 系で得た無味乾燥な結果よりもはるかに興味をそそく可能性を秘めている。大自由度系ならではの特徴を生物が利用しているというならそれもまた興味深い話である。

これら二つの視点いずれにせよ、分子機械の研究分野はより広い非平衡理論の探索の場所である。フロンティアでありつづけるか否かは不明にせよ、分子機械の研究を通して未だ見ぬ非平衡現象論を探索する、これが物理学者の見た分子機械の問題であることには疑いようがない。

謝辞

時には指導教官として指導にあたっていただき、時には対等な研究者として扱っていただいた佐々真一助教授に感謝したい。また日常生活をともに過ごしていただいた金子研、佐々研の人々、本論について議論していただいた本堂毅、関本謙、茶碗屋毅、佐々木文子各氏、そして常に刺激を与え続けてくれた物理学科時代の友人達に感謝したい。

A Büttiker モデルの定常解

系は $[0, 1]$ とし、周期境界条件を課す。そこに温度分布 $T(x)$ 、ポテンシャル $U(x)$ が与えられているとする。そこでのブラウン粒子の分布関数の時間発展は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(T(x) \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} \right) P \quad (112)$$

で与えられる。ここから定常カレント解を求める。そのエッセンスは、周期境界条件と規格化条件を連立させて解くことである。定常解はカレント J を定数として

$$-J = \left(T \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} \right) P \quad (113)$$

を満たす。これを解くと

$$P(x) = e^{-\Phi(x)} \left(-J \int_0^x dy \frac{e^{\Phi(y)}}{T(y)} + P(0) \right), \quad (114)$$

$$\Phi(x) \equiv \int_0^x \frac{dx}{T(x)} \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (115)$$

となる。解 (114) から $P(1)$ を求め、さらに周期境界条件 $P(1) = P(0)$ を満たすことを用いると、

$$P(0) = e^{-\Phi(1)} \left(-J \int_0^1 dy \frac{e^{\Phi(y)}}{T(y)} + P(0) \right) \quad (116)$$

が得られる。これを書き直すと J は

$$J = P(0)(1 - e^{\Phi(1)}) \left(\int_0^1 dy \frac{e^{\Phi(y)}}{T(y)} \right)^{-1} \quad (117)$$

となる。 $P(0)$ がまだ任意定数として残っているので、規格化条件

$$1 = \int_0^1 dx P(x) \quad (118)$$

を用いて消去する。式 (114) を式 (118) 代入すると

$$1 = -J \int_0^1 dx \int_0^1 dy \theta(x-y) \frac{e^{\Phi(y)-\Phi(x)}}{T(y)} + P(0) \int_0^1 dx e^{-\Phi(x)} \quad (119)$$

が得られる。ここで $\theta(x)$ は Heviside 関数である。式 (117) と式 (119) を連立させて $P(0)$ を消去すると、ついに定常カレントの値として

$$J = Z^{-1}(1 - e^{\Phi(1)}), \quad (120)$$

$$Z \equiv \int_0^1 dx \int_0^1 dy \frac{e^{\Phi(y)-\Phi(x)}}{T(y)} \left\{ 1 - \theta(x-y)(1 - e^{\Phi(1)}) \right\} \quad (121)$$

が得られる。

参考文献

- [1] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 1234.
- [2] K. Sekimoto, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 130 (1998) 17.
- [3] K. Sekimoto and S. Sasa, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 3326.
- [4] R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley, Reading, 1963, Vol. I.
- [5] J. Prost, J. F. Chauwin, L. Peliti and A. Ajdari, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2652.
- [6] R. Landauer, Phys Rev A 12 (1975) 636.
- [7] R. Landauer, J. Stat. Phys, 53 (1998) 233.
- [8] N. G. van Kampen, IBM J. Res. Dev, 32 (1988) 107.
- [9] N. G. van Kampen, J. Phys. Chem. Solids, 49 (1988) 673.
- [10] M. Büttiker, Z. Phys. B 98 (1987) 161.
- [11] H. Risken, The Fokker-Plank Equation, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [12] Lyderic Bocquet, Am. J. Phys. 65 (1997) 140.
- [13] N. G. Van. Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry, North-Holland, 1992.
- [14] L. Y. Chen, N. Goldenfeld and Y. Oono, Phys. Rev. E 54 (1996) 376.
- [15] K. Sekimoto, Lecture Notes of Summer School of Condensed Matters (1997 in Japanese).
- [16] H. Kamegawa, T. Hondou and F. Takagi, Phys. Rev. Lett. (1998) 5251.
- [17] H. Sakaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 709.
- [18] カルノー著, 広重徹訳, 熱機関の研究, みすず書房, 1973.
- [19] 大沢文男, 講座: 生物物理学, 丸善 (1998).
- [20] R. D. Vale and F. Oosawa, Adv. Biophys. 26 (1990) 97.
- [21] 石渡信一編, 生体分子モーターの仕組み, 共立出版 (1997).
- [22] 相沢慎一, バクテリアのべん毛モーター, 共立出版 (1998).